

процесс. Здесь же осуществляется контроль состава жидкой фазы. Из емкости центробежным насосом шлам подается в автоклав. Из автоклава шлам через холодильник, где его температура снижается до 100°C, поступает на ленточный вакуум-фильтр для отделения жидкой фазы.

После автоклавной обработки продукт с влажностью 8-14% подается в сушильный барабан. Высушенный материал с температурой приблизительно равной 120 °C через бункер поступает в мельницу, а затем пневмонасосом подается в силосный склад вяжущего.

Анализ рассмотренной технологии [3] показал, что применение механохимической активации при переработке шламов значительно ускоряет процесс превращения карбоната кальция в гипс. Это позволяет значительно сократить сроки производства гипсовых вяжущих. Технико-экономический расчет показал [3], что производство может быть рентабельным из-за отсутствия затрат на сырье и сокращения расходов на эксплуатацию накопителей. Применение таких технологий в производстве приведет к улучшению экологической обстановки в стране.

1.Дворкин Л.И. Применение отходов в производстве строительных материалов. (Обзор разработок кафедры технологии изделий и материаловедения НУВГП) // ru.woodex.ua/data/www/img/6129/20071109/stat_j1.pdf.

2.Кондращенко Е.В., Баранова А.А., Баранов А.Н. Технические основы тепловой обработки гипсового вяжущего // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып.76. – К.: Техника, 2007. – С.132-138.

3.Сучков В.П. Гипсовые строительные материалы и изделия. Получение механохимической активацией техногенного сырья: Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. – СПб.: Санкт-Петербург, гос. архит.-строит. ун-т. – 45 с.

Получено 18.09.2009

УДК 678.5.046

Р.А.ЯКОВЛЕВА, д-р техн. наук, Е.Ю.СПИРИНА, Е.В.ГАЛИЧЕВСКАЯ

Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры

И.Г.МОЛОДЫКА, канд. техн. наук

Академия пожарной безопасности имени Героев Чернобыля МЧС Украины, г.Черкассы

В.Ф.ГОНЧАРЕНКО

Харьковский гуманитарно-педагогический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ТЕРМИЧЕСКОМУ ОКИСЛЕНИЮ ГРАФИТОВ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Рассматривается влияние концентрации окислительного раствора бихромата калия в серной кислоте на процессы термоокислительного разложения и коэффициент вспучивания интеркалированных графитов. Установлено, что стойкость интеркалированных

графитов к термическому окислению зависит не только от концентрации взятого для интеркалирования окислительного раствора, но и от соотношения графит : окислитель : серная кислота.

Розглядається вплив концентрації окисного розчину біхромату калію в сірчаній кислоті на процеси термоокислювального розкладання і коефіцієнт спучування інтеркалірованих графітів. Установлено, що стійкість інтеркалірованих графітів до термічного окислювання залежить не тільки від концентрації взятого для інтеркалірування окисного розчину, але й від співвідношення графіт : окислювач : сірчана кислота.

The influence of concentration of oxidizing solution of potassium bichromium in sulphuric acid on the processes of thermal oxidizing decomposition and the coefficient of swelling of interpotassium graphites has been considered.

Ключеві слова: строительные конструкции, полимерные композиционные материалы, огнезащита.

Графит и интеркалированный графит (ИГ) находят широкое применение в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов для огнезащиты строительных конструкций [1]. Огнезащитная эффективность покрытий в значительной степени зависит от стойкости ИГ к термоокислительной деструкции (ТОД).

Технологии получения ИГ весьма многочисленны, а значит и их физико-химические свойства должны отличаться в зависимости от способа получения. К настоящему времени наибольшее распространение в промышленном масштабе получила технология получения ИГ с использованием серной кислоты в присутствии бихромата калия в качестве окисляющего агента [2].

Изучению процессов взаимодействия углеродных материалов, в том числе и графитов, с кислородом воздуха посвящены многочисленные работы в связи с их большим практическим значением. В частности, гетерогенное окисление нелетучего коксового остатка (беспламенное горение, тление) представляет серьезную опасность с точки зрения возможности распространения пожара [3].

Поэтому изучение поведения различных графитовых материалов, в том числе химически окисленных, в процессе интеркаляции в условиях повышенных температур в присутствии кислорода воздуха является важной научно-практической задачей.

Целью работы является изучение влияния взятого для интеркаляции окислительного раствора на скорость разложения и коэффициент вспучивания интеркалированных графитов.

Графит марки ГСМ-2 и продукты его обработки серной кислотой явились объектом настоящих исследований. Методика окисления графита описана в работе [4], где порошок графита фракции 200-160 мкм добавляли к свежеприготовленному раствору бихромата калия в кон-

центрированной 96%-ной серной кислоте. При этом варьировалось содержание бихромата и серной кислоты (табл.1).

Таблица 1 – Используемые соотношения графит : окислитель : серная кислота

№ графита	Соотношение ГСМ-2 : $K_2Cr_2O_7$: H_2SO_4			Концентрация ($K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4), г/л
	$m_{ГСМ-2}$, г	$m_{K_2Cr_2O_7}$, г	$m_{H_2SO_4}$, мл	
1*	10	-	-	-
2	10	1,2	50	24
3	10	1,2	40	30
4	10	1,6	50	32
5	10	1,2	30	40
6	10	1,6	40	40
7	10	1,6	30	53

* исходный ГСМ-2

Суспензию графита в реакционной смеси интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре в течение 30 мин. По окончании реакции внедрения смесь разбавляли водой, отфильтровывали твердую фазу, промывали до pH~6 и сушили до постоянной массы при температуре 100 °С.

Процессы ТОД графитов изучали на дериватографе в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 °С/мин до 1000 °С в атмосфере воздуха. Навеска образцов составляла 20 мг.

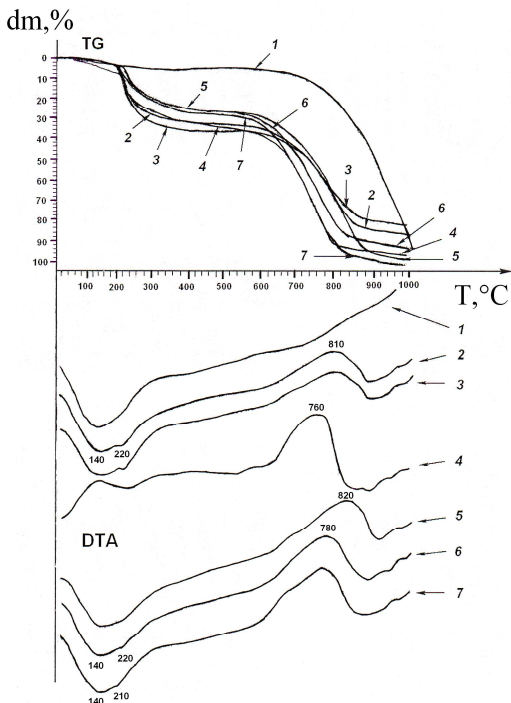
На рисунке приведены кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) исходного графита (ГСМ-2) (№1 табл.1) и ИГ (№2-7 табл.1) на воздухе.

По экспериментальным ТГ и ДТА кривым были рассчитаны температурно-массовые характеристики процесса ТОД графитов ($T_{эндз}$ – температура эндотермического эффекта, $T_{экзз}$ – температура экзотермического эффекта, T_n – температура точки перегиба, Δm – потеря массы), а также максимальные скорости разложения ($\Delta m/\Delta t$). Расчетные данные представлены в табл.2.

Анализируя приведенные кривые и данные в табл.2, можно отметить, что потеря массы исходного графита начинается при 650 °С и проходит в одну стадию с постоянной скоростью вплоть до 950-1000 °С. Потеря массы при 900 °С составляет 46,1%. Этот процесс сопровождается значительным экзотермическим эффектом, и поэтому можно сделать вывод, что потеря массы исходного образца связана с

окислением графита и выделением газообразных продуктов реакции окисления.

Кривая ДТА для исходного графита (рисунок, кривая 1) в области 300-600 °С носит несколько экзотермический характер, что может быть связано с адсорбцией молекулярного кислорода на поверхности графита.



Кривые ТГ и ДТА при термической деструкции исходного графита ГСМ-2 (№1 табл.1) и ГСМ-2, окисленного смесью $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 в соотношениях: 1,2:50 – 2; 1,2:40 – 3; 1,6:50 – 4; 1,2:30 – 5; 1,6:40 – 6; 1,6:30 – 7 на 10 г графита.

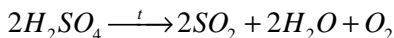
Ход ТГ кривых ИГ (на рисунке кривые 2-7) свидетельствует о протекании процесса термоокислительного разложения в две стадии. На первом этапе в интервале 30-600 °С теряется до 33,8% массы (на рисунке кривая 3, ТГ) и процесс протекает с поглощением тепла, о чем свидетельствуют эндотермы с максимумами при температурах 130, 140, 210, 220 °С (рисунок, ДТА). Наибольшая потеря массы при 600 °С наблюдается у ИГ под номерами 2 и 3 с концентрациями $K_2Cr_2O_7$ в

H₂SO₄ 24 и 30 г/л, соответственно, а наименьшая потеря массы – у графитов 5-7 с концентрациями 40 и 53 г/л. Таким образом, чем более окисленный графит, тем меньше его потеря массы на первой стадии процесса разложения и тем меньше скорость потери массы.

Таблица 2 – Температурно-массовые характеристики процесса ТОД используемых графитов

Стадия процесса ТОД	Характеристики	Номер графита						
		1	2	3	4	5	6	7
I	Температурный интервал, °С	-	30-600					
	T _{энд1} , °С	140	140	130	-	140	140	140
	T _{энд2} , °С	210	220	220	220	220	220	210
	T _п , °С	-	206	213	209	240	220	220
	$\frac{\Delta m}{\Delta \tau}$, мг/мин	-	0,20	0,26	0,15	0,10	0,13	0,13
	Δm, %, при температуре 600 °С	6,8	30,4	33,8	31,5	22,5	28,1	31,5
II	Температурный интервал, °С	600-900						
	T _{экз} , °С	-	810	810	760	820	780	780
	T _п , °С	950	775	790	760	805	750	745
	$\frac{\Delta m}{\Delta \tau}$, мг/мин	0,13	0,15	0,13	0,13	0,18	0,20	0,20
	Δm, %, при температуре от 600-900 °С	47,2	49,5	47,2	60,8	72,0	63,0	72,0
	Δm, %, при температуре 900 °С	46,1	81,0	78,8	91,1	94,5	90,0	100

Характерной особенностью этой стадии процесса является то, что на ТГ кривых 2-7 (рисунок) наблюдается резкий скачок потери массы при 205-240 °С и в этом узком интервале теряется до 14% массы. На кривых ДТА в низкотемпературной области наблюдается заметный эндотермический пик при 140 °С, который можно отнести к фазовым переходам, так как процесс не сопровождается потерей массы образцов ИГ. Очевидно, эти процессы можно отнести к образованию газообразных продуктов из внедренных веществ – водяных паров, остаточных гидратов серной кислоты и продуктов ее разложения, которые получаются по реакции:



и, возможно, продуктов реакции окисления углерода при более высоких температурах:



При дальнейшем повышении температуры эти газообразные продукты расширяются, что приводит к деформации графитовых слоев и, в конце концов, к вспучиванию графита по оси С при 205 °С и удалению газообразных продуктов, вплоть до 600 °С. Кроме того, как отмечено в работе [5], в процессе термического расширения может происходить расщепление кристаллитов графита по оси А. Необходимо отметить, что в интервале температур 205-600 °С на кривых ДТА наблюдаются незначительные эндотермические эффекты при 210 и 220 °С, и это свидетельствует о Ван-дер-ваальсовом характере взаимодействия графитовой матрицы и интеркалата.

После вспучивания (расширения) ИГ при температуре 600 °С и до 900 °С проходит вторая стадия, которая отличается интенсивной потерей массы. На этой стадии теряется до 72 % массы у самого окисленного графита и общая потеря массы образца ИГ при 900 °С составляет 100 % (табл.2; рисунок, кривая 7). Можно заметить, что с увеличением степени окисления графита увеличивается потеря массы на второй стадии разложения графитов. Скорость потери массы наиболее окисленных графитов с номерами 5-7 в 1,5 раза больше по сравнению со скоростью разложения исходного природного графита ГСМ-2. Вероятно наибольший вклад в увеличение скорости процесса окисления ИГ вносит величина площади поверхности графитовых частиц, которая значительно увеличивается в результате термического расщепления при 205 °С. На кривых ДТА (кривые 2-7 на рисунке) в области температур 600-900 °С имеются ярко выраженные экзотермические пики с максимумами при 760, 780, 810 и 820 °С (табл.2), свидетельствующие об окислительном характере процесса разложения. Наиболее интенсивный пик у графита под номером 4 с концентрацией 32 г/л с максимумом при 760 °С, а наименее интенсивный – у 5-го графита (концентрация 40г/л) с максимумом при 820 °С. Таким образом, стойкость ИГ к окислению зависит не только от концентрации взятого для интеркалирования окислительного раствора, но и от соотношения графит : окислитель : серная кислота (чем больше $K_2Cr_2O_7$, тем раньше начинается процесс окисления).

При получении огнестойких материалов с использованием ИГ важно знать коэффициент вспучивания последних. Для этого осуществляли термическую обработку ИГ ударным нагревом (внесением в прогретую до заданной температуры муфельную печь и выдерживани-

ем в течение 1 мин.). Способность вспучиваться при нагревании количественно выражали коэффициентом вспучивания $K_v = \rho^{\text{ТРГ}} / \rho^{\text{ИГ}}$ – отношением насыпных плотностей терморасширенного и исходного интеркалированного графита соответственно [5]. Результаты приведены в табл.3.

Таблица 3 – Свойства интеркалированных графитов

№ графита	Концентрация ($K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4), г/л	I стадия ТОД	II стадия ТОД	K _v	
		$\Delta m / \Delta t$, мг/мин	$\Delta m / \Delta t$, мг/мин.	600°С	800°С
1	-	-	0,13	-	-
2	24	0,20	0,15	11,12	29,24
3	30	0,26	0,13	12,52	28,72
4	32	0,15	0,13	9,65	29,07
5	40	0,10	0,18	8,73	22,02
6	40	0,13	0,20	8,75	25,16
7	53	0,13	0,20	8,74	22,31

Как видно, с увеличением концентрации окислительного раствора уменьшается коэффициент вспучивания. Это хорошо согласуется с данными ТОД, так как на первой стадии разложения графитов уменьшается скорость потери массы.

Выводы

1. Чем сильнее окислен графит, тем меньше скорость его потери массы на первой стадии процесса разложения и тем больше на второй стадии процесса окисления.
2. Стойкость ИГ к окислению зависит не только от концентрации взятого для интеркалирования окислительного раствора, но и от соотношения графит : окислитель : серная кислота.
3. С увеличением концентрации окислительного раствора уменьшается коэффициент вспучивания графитов, что хорошо согласуется с данными термоокислительной деструкции.
4. На основании проведенных исследований можно прогнозировать влияние графитовых наполнителей на термоокислительную деструкцию наполненных эпоксидных полимерных композиционных материалов и их огнезащитные характеристики, выход коксового остатка. Полученные данные могут быть использованы для разработки вспучивающихся огнезащитных композиций, наполненных интеркалированными графитами.

1. Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.

2.Черныш И.Г., Бурая И.Д. Исследование процесса окисления графита раствором бихромата калия в серной кислоте // Химия твердого топлива. – 1990. – №1. – С.123-127.

3.Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

4.Никольская И.В., Фадеева Н.Е., Семененко К.Н. К вопросу об образовании бисульфата графита в системах, содержащих графит, H_2SO_4 и окислитель // Журнал общей химии. – 1989. – Т.54, № 12. – С.2653-2658.

5.Тительман Г.И., Печкин С.В., Гельман В.Н. Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит – кислота в условиях ударного и линейного нагрева // Химия твердого топлива. – 1991. – №4. – С.79-84.

Получено 14.05.2009

УДК 624.014.2 : 621.81 : 620.173.26

В.М.КОНДЕЛЬ, канд. техн. наук, К.Г.КУРМАЗ, Р.В.БАБЕНКО, А.Ю.ШИЛО
Полтавський державний педагогічний університет ім. В.Г.Короленка

РАЦІОНАЛЬНІ ФОРМИ СКЛАДЕНИХ ПЕРЕРІЗІВ ДЛЯ СТАЛЬНИХ СТИСНУТИХ КОНСТРУКЦІЙ

Досліджуються раціональні форми складених перерізів для сталених стиснутих елементів конструкцій та деталей машин. Проведено аналіз експериментальних даних про роботу конструкцій та теоретичних розробок щодо їх розрахунків на стійкість. За результатами дослідів побудовано графіки та запропоновано нові прості формули для визначення розмірів оптимальних перерізів стиснутих конструкцій.

Исследуются рациональные формы составных сечений стальных сжатых элементов конструкций и деталей машин. Проведен анализ экспериментальных данных о работе конструкций и расчете их на устойчивость. По результатам опытов построены графики и предложены новые простые формулы для определения размеров оптимальных сечений сжатых конструкций.

The authors research the rational composite sections of compressed steel structures and parts of machines. The analysis of experimental and theoretical data of the behaviour of compressed structures and their members is provided. The new approaches to the design of optimal sections are described.

Ключові слова: сталені стиснуті конструкції, розрахунки на стійкість, коефіцієнт поздовжнього згинання, раціональні форми складених перерізів.

Серед усіх елементів конструкцій і деталей машин будь-якого сучасного підприємства значну частину складають ті, які працюють на стискання: колони, стійки, верхні пояси ферм, гвинти в передачах гвинт-гайка, циліндричні та конічні гвинтові пружини, голки у швейних машинах та ін. Їх розраховують не тільки на міцність, але й на стійкість, оскільки втрата стійкості є дуже небезпечним явищем, внаслідок якого відбувається некерований ріст деформацій і стиснутий стержень руйнується практично миттєво, що виключає будь-яку можливість вжиття дієвих заходів щодо запобігання аваріям і катастрофам.